

熱中子束應用在綠能材料開發

李文献 中央大學物理系教授

馬瑪宣 中央大學物理系博士生

前言

對原子能科技的認知，一般常侷限在核能發電及核燃料後續處理議題，而較少接觸原子能科技在現今面臨的能源問題上，所能提供獨一無二的角色，協助精進綠能材料的開發。近年來，物質文明的超速擴張，對能源的需求極速增長，所帶來對地球資源及環境的負擔已不容忽視。能源的滋生、能源的運送、能源產品的運作、及能源產品的廢棄，所帶來對環境的衝擊，已在全球浮現，甚而影響生命延續。在大幅度減少能源使用無法有效推動下，提升能源使用效率與尋找新穎綠能材料，已是極待突破的科學與工程問題。綠能材料的主軸功效在於運作時降低對功能的損耗而能長效、降低對輸入能源的需求而能節能、降低對所佔空間的需求而易維護；製作時減少所滋生的廢料而能潔淨、減少所消耗的資源而能環保、減少採用稀有資源而避掌控。物質材料由多種元素原子以特定週期性排列組合而成。組成材料的元素種類、各元素成份、及排列方式就決定了材料的特性與功能。材料的功能常可以藉由稱為雜摻的方式，以少量鄰近原子(原子序相近)取代主要原子，來調整功能。雜摻元素的含量就成了控制功能的主要參數。能量在毫電子伏特的熱中子在判定材料中各組成元素的含量及材料的動力行為，有其無法取代的獨特性。熱中子源較不易取得，用中子探索材料的技術也就相對較晚開發。近年來隨著原子能技術的開放，以及中子實驗設備的精進，已有多處單位提供中子實驗設備開放使用。熱中子所偵測探的科學議題具獨特性，雖較少在教育課程提及，但並非深奧不可及。本文以淺顯的文辭，從熱中子的滋生及熱中子與物質間的作用，來談熱中子在材料內的觸角，應用在可充電式二次電池、無電阻的超導電材料、及溫差發電的熱電材料的功能精進開發。

中子散射技術

中子散射技術探視材料：要偵測材料整體的物理特性，必須採用可以穿透材料，而且能與材料內部離子發生交互作用的探測子。中子穿透性高，能入射到材料內部，為一能探測材料整體物性的優質探測子。但高能量中子與材料內部離子相互作用的發生率較低，需要採用能量在毫電子伏特(10^{-3} eV)的中子，其速度在每秒2公里範圍。能量在數十毫電子伏特的中子，除了波長與材料中離子間距離

相近，而利於偵測離子間相對位置外，中子能量也與激發離子到激發態(excited state)所需的能量相近，而能偵測材料所支撐的動力激發(dynamics)行為。中子散射技術藉由偵測中子自材料出射後，動量與能量的改變，其示意圖繪製於圖 1，改變偵測器與入射中子束的夾角，即可偵測中子動量的改變量。中子改變動量，出射後會改變前進方向，這攜帶著原子靜態結構的資訊，可以用來判定稱為晶體結構(crystalline structure)的原子週期性排列方式。中子能量的改變，標示出激發的能量，可以用來判定稱為色散關係(dispersion relation)的激發子的能量與動量之間的關係。

滋生高通量熱中子束：高通量中子束可以藉由以中子撞擊鈾材引發核分裂或是以高速質子撞擊金屬靶來產生。兩種方式所滋生的中子，能量都達百萬電子伏特。那麼如何讓中子減速數萬倍(中子能量與速度平方成正比)，將中子能量降到毫電子伏特範圍?最有效的方法，就是透過碰撞讓中子將能量交給碰撞的物質。將中子能量降低的緩衝器，先期採用石墨或輕水 H_2O ，現在多採用緩衝效率更高的重水 D_2O ，減抵中子通量的損耗。研究用核反應器，藉由重水將核連鎖反應所滋生的高能量中子降低到熱中子能量範圍(圖 2)，溫度約在攝氏 70 度左右，提供波長 1 到 3 埃的高通量中子束，稱為熱中子源。研究用的 X 光，能量在數千電子伏特的範圍，其能量比熱中子的能量高出數十萬倍之多，除對材料具破壞性外，也不容易判定材料動力激發所引發毫電子伏特的能量改變量。

熱中子的功效：中子所能偵測的材料特性，主控於中子不帶電、質量為電子的 1838 倍、具有磁矩、及熱中子僅攜帶不及於 1 電子伏特的能量。藉此特性，中子入射到物質後，可以有下述的視界。(1)看準原子位置：中子不帶電的特質，讓中子在相當接近原子核時，才感受到與原核子間的強交互作用力，偵測到原子核的位置，中子就具有較高判定晶體結構的解析能力。(2)看見較輕原子：中子被輕原子散射的強度並不盡然會低於被重原子散射的強度，得以在重元素間偵測到輕元素的存在。(3)區別鄰近原子：中子與原核子間強作用力的短程特質，使得中子被原子序相近的原子所散射的強度可以相當不一樣，而有機會區別出原子序相近的原子。(4)看見磁矩排列：中子具磁矩的特質，讓中子可以感測到未成對電子自旋的週期排列形態，直接判定稱為磁結構的自旋排列方式。(5)感受動態激發：常見的動態激發如電子、聲子、磁子、晶體場等從低能階激發到高能階所需能量，都在數個或數十毫電子伏特的範圍，熱中子攜帶數十毫電子伏特的能量，由動態激發所引發的能量改變量也就明顯易判。(6)深入物質內部：中子的質量比電子的質量高出許多，電子難以阻擋中子，且中子質點的大小也比物質內

兩原子核間的距離小很多，而能穿入物質的內部。

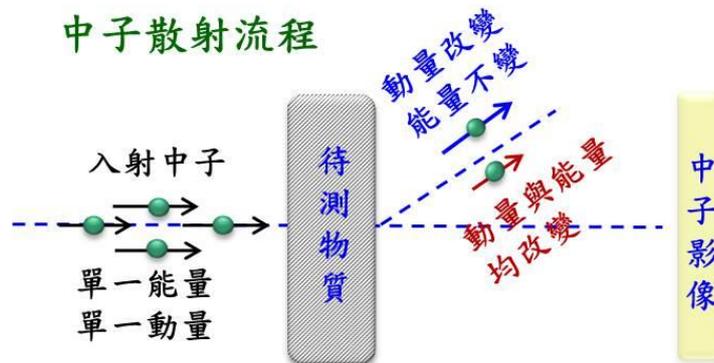


圖 1：中子散射是藉由判定中子被物質散射後其動量與能量的改變，來解析物質內原子的靜態排列方式及其結構所能支撐的激發行為。圖中箭頭長度代表中子的動量，散射後有些中子動量改變而能量沒有改變(稱為彈性散射)，有些中子動量與能量均有改變(稱為非彈性散射)。



圖 2：位於澳洲雪梨近郊的研究用核反應器，內部充滿重水做為緩衝器，將核分裂所滋生的高能量中子，能量減低的熱中子範圍。此照片在該核反應器運轉前所拍攝。

二次電池材料應用實例

可充電式二次電池，現行以 Li^+ 離子為電能傳輸載子，並在陰極設置可以釋放及接收 Li^+ 離子的宿主材料，來儲存電能。早期，以鋰錳氧化物 LiMnO_4 作為鋰

電池的宿主材料，但發現在溫度較低的地區，電池的電容量就會降低甚或消失。這問題困擾了一段時日，直到讀取低溫的中子繞射譜圖(圖 3)，發現 200K 的繞射譜圖與 250K 的繞射譜圖明顯不同，如圖 3 中虛線框框所示，顯示 LiMnO_4 發生結構相轉變，而影響釋放及接收 Li^+ 離子的效率，而且中子繞射也能偵測出此樣品有 4% 的 Li 離子缺陷。此結構相轉變引發的儲電效能改變，可以藉由以少量的 Co 取代 Mn 獲得改善。圖 4 顯示以 2.4% 的 Co 取代 Mn 的 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.976}\text{Co}_{0.024})\text{O}_4$ 溫度在 150 至 300K 間的中子繞射譜圖，揭示此溫區不再發生結構相轉變。以少量 2.4% 的 Co 取代 Mn，就可以改善在溫度較低的地區電容量降低的問題。Co 原子序 25，Mn 原子序 27，以 Co 取代 Mn，難以用 X 光繞射偵測出區別，而中子繞射可以判定 Co 的含量精確到 0.1%，也就可以找出最佳的 Co 含量。另外，透過讀取電池充電-放電循環時的中子繞射譜圖，也能偵測宿主材料是否在放電時會發生結構扭曲，是否充電時結構扭曲會回復及回復的程度，提供資訊改進宿主材料。中子穿透率高，可以穿透鈕扣型電池，直接觀測電池充電-放電運作時，陽極鋰金屬板及陰極宿主材料結構的變化實況。

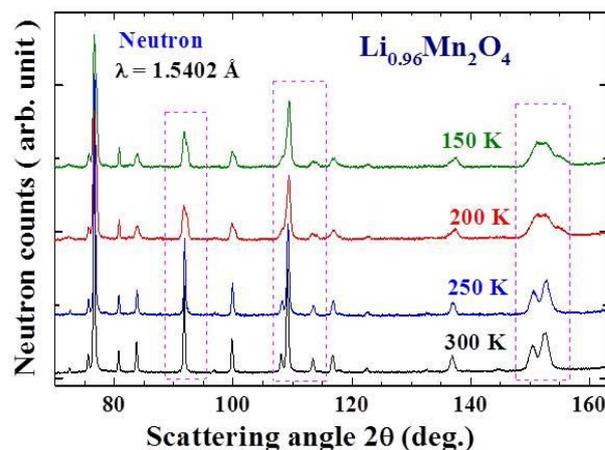


圖 3：二次電池宿主材料 $\text{Li}_{0.96}\text{MnO}_4$ 在 150 至 300K 溫區的中子繞射譜圖，虛線框框標示出溫度改變繞射峰明顯出現變異的區域。

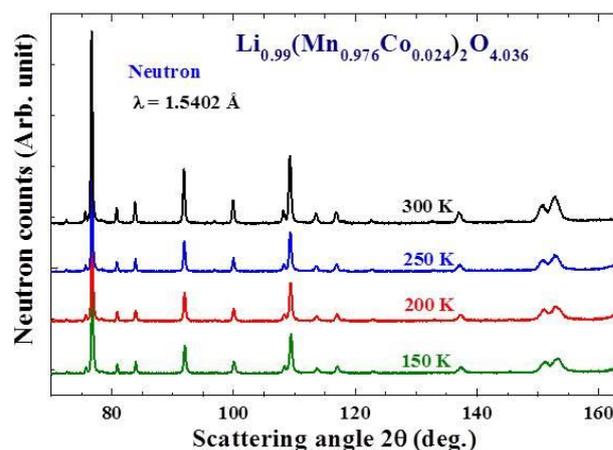


圖 4：以 2.4%Co 取代 Mn 的二次電池宿主材料 $\text{Li}_{0.99}(\text{Mn}_{0.976}\text{Co}_{0.024})\text{O}_4$ 在 150 至 300K 溫區的中子繞射譜圖，該溫區未出現結構相轉變。

高溫超導材料應用實例

超導材料的特質是電流通過時沒有電阻，免於傳輸電流時在材料內部消耗且產生熱。若能在日常生活溫度運作，可以大幅解決能源問題。高溫超導材料鈣鋇銅氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ，是第一個超導溫度高於液態氮溫度的材料，由層狀結構的 $(\text{CuO})+(\text{BaO})+(\text{CuO}_2)+(\text{Y})+(\text{CuO}_2)+(\text{BaO})+(\text{CuO})$ 所疊合而成，其中 CuO 層的 O 含量可以出現缺陷不填滿而成為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 。出乎意料之外，CuO 層中 O 的含量主控該材料成為具超導性抑或具反鐵磁性的參數。在 CuO 層為無 O 的材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 出現反鐵磁有序而不具超導性，而 CuO 層為滿 O 的材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 出現超導性而不具反鐵磁性。磁有序溫度及超導溫度受控於 CuO 層中 O 的含量。判定材料中 O 的含量，成為調控或瞭解該材料特性不可或缺的必要資訊。X 光繞射無法在 Y、Ba、Cu 等重金屬中區分出 O 的含量，無法提供 O 成份與物性關係的探討。中子繞射就可以在重金屬中精確地區分出 O 的含量。圖 5 揭示以美國橡樹園國家實驗室(ORNL)開發提供免費使用的 GSAS(General Structure Analysis System)程式分析中子繞射譜圖，所得到的結果，顯示 O 含量可以準確到萬分之一的位數，配合電阻與磁化率量測提供 O 含量控制超導性及反鐵磁性的資訊。高溫超導材料常出現超導性與磁性間互競或互動的耦合。鐵基超導材料 FeTe 系列中，磁性與超導性的互動更是強列。中子繞射也是探究磁有序排列的直接工具。中子繞射能提供獨特的資訊，已成為探究新型超導材料不可或缺的主軸工具。

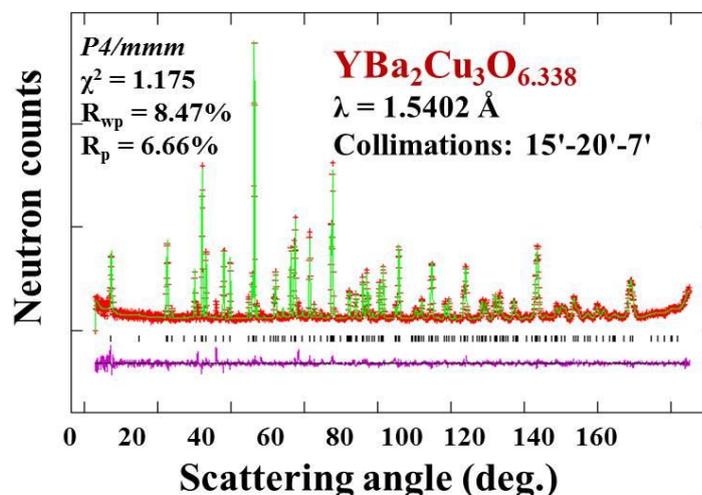


圖 5：高溫超導材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.338}$ 在室溫時讀取的中子繞射譜圖，圖中十字符號代表繞射譜圖數據，綠色實線為依據所得的原子結構計算的繞射譜圖，黑色垂直短線標示繞射峰出現的位置，下方紅色曲線為實驗數據與模擬值的差。

熱電材料應用實例

熱電材料是能將熱能轉換成電能的材料，藉由材料兩端具有溫差來推動帶電載子的流動以滋生電流。具有低熱導率而能維持兩端的溫度差，是材料能提供熱電功效的必要條件之一。探究晶格振動引發的聲子(phonon)動力行為，是了解熱電材料具有低熱導率的重要物性指標。 SnSe 具高熱電效率的源由與主控物理機制，與聲子能譜有直接關聯，但主控因源，尚待實驗數據來揭露。非彈性中子散射是目前得以偵測波向量 Q 全區的聲子色散行為的唯一工具。以非彈性中子散射在 808K 讀取 SnSe 的聲子能譜色散 (圖 6)，顯示在高 Q 區域，聲子能量隨 Q 值變大反而減小。這聲子能量在靠近布里淵區(Brillouin zone)邊界減小的量，無法僅以聲子散射來解釋，還必須由電子-聲子散射來解釋，且電子-聲子散射的強度甚至高出聲子散射的強度 3 倍之多。以圖 5 所示的聲子能譜色散圖，還可以計算聲子的生命期僅及於 0.5 皮秒(10^{-12} 秒)，傳遞長度僅達 10 奈米，且在布里淵區邊界區域聲子的速度是反向傳遞的，這解釋了 SnSe 在高溫時，熱導率仍然超低，而有高熱電轉換效率的原因。非彈性中子散射提供全布里淵區的聲子能譜色散、聲子生命期、聲子傳遞長度、及聲子傳遞方向，提供瞭解主控熱導行為的機制。電子-聲子散射行為是開啟材料獨特功能的主要源由，中子非彈性散射已成為探究此機制的唯一實驗工具。

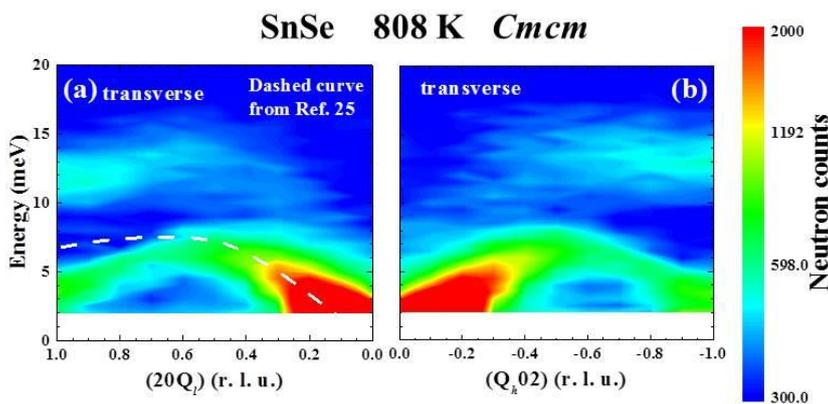


圖 6：熱電材料 SnSe 在 808K 以非彈性中子散射所讀取的聲子能量隨波向量變化的色散關係圖，顯現出聲子能量在高波向量時反而變小。

中子影像應用實例

中子電腦斷層影像(computer tomography, CT),除顯示物件 3 維(3D)外型外,更包含物件直向縱深 1D 及橫向縱深 1D 資訊,能解析物件內部的組件及各組件間相關連結,提供 5D 的資訊。中子電腦斷層影像近年才開始開發,最近才證實技術可行,但尚有許多待精進之處,尤其是中子照相時間、5D 影像重組、影像數位化、數位數據分析等等正待開發。2016 年 4 月美國 ORNL 才公布渦輪引擎葉片的中子電腦斷層影像影像,清楚看見葉片內部的各組件及相互連結關係。中子電腦斷層影像影像技術正是開發期。圖 7 為以 AA 電池所做的測試性實驗,但僅從單一視角讀取中子影像,雖然可以看見放電過程中鋰離子分布的變化,但無法據以建構該鋰電池的內部結構。圖 8 為約 $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 的麵團,在密閉空間經發酵 30 分鐘後,中間插一根直徑約 3mm 的支撐木籤,上方放置一標示用鐵絲,所取的中子電腦斷層影像影像圖的麵團外形圖,其中麵團及支撐木籤表面上,尺寸不及 0.5mm 的型態起伏,均清晰顯現。逐層切入中子電腦斷層影像影像圖,圖 9 為漸層縱切圖,圖 10 為漸層橫切圖,均顯示中間部位,清楚可見麵團與支撐木籤間並非密合接觸,其間空隙亦非均勻,且位於麵團內部的支撐木籤,雖已隱藏在麵團內部,但其表面紋路仍然清晰可見。麵團內部未見有明顯紋路,顯示 30 分鐘發酵麵團已相當均勻。

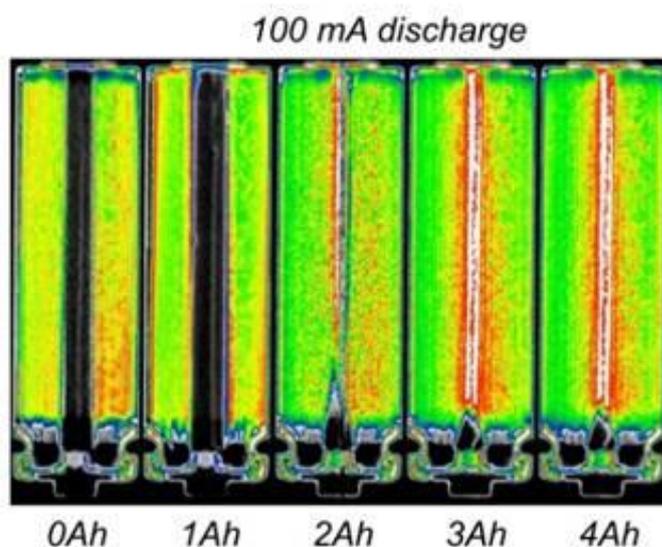


圖 7: AA 鋰電池充電期間所讀取的中子影像, Ah 值代表影像讀取時電池的電容量, 紅色為 Li^+ 離子的位置, 顯示出各充電時期 Li^+ 離子的分布情形。

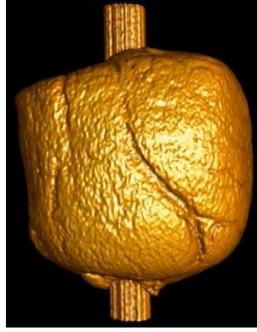


圖 8：約 $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 的麵團，中間插一根直徑約 3mm 的支撐木籤，上方放置一標示用鐵絲，所取的中子電腦斷層影像的麵團外形圖。

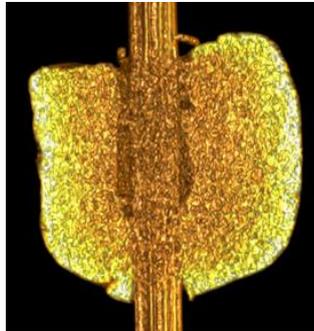


圖 9：自麵團中子電腦斷層影像圖選取的漸層縱切圖，清楚可見麵團與支撐木籤間並非密合接觸。

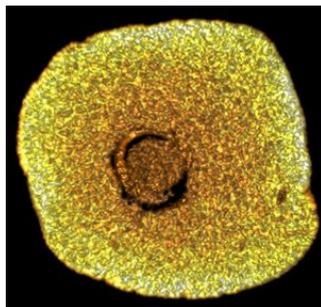


圖 10：自麵團中子電腦斷層影像圖選取的漸層橫切圖，清楚顯示上方放置一標示用鐵絲。

結語

科技部在澳洲雪梨建置的中子散射設備，核能研究所在桃園龍潭規劃建置的中子散射設備，協助國內獲得應用熱中子來探究功能材料特性的機會，包括繞射、非彈性散射、小角度散射、反射、影像等中子設備，應用在各類科學及工程議題。

熱中子的科學功能相當豐富，應用範圍廣，讀取獨特的科學資訊技術。本文僅就幾個實例作簡介，作基本介紹，消除對中子的陌生感。讀者藉由本文內容，可繼續關心各類中子儀器的架構及探索功效，進而實際參與中子相關研究，享受中子的視界。